

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-353526

(43)Date of publication of application : 19.12.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/62

(21)Application number : 2000-155373

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.2000

(72)Inventor : KWEON HO-JIN  
TEI KENSHUKU  
KIM GEUN-BAE  
PARK DONG-GON  
KIN KIKO

(30)Priority

Priority number : 99 9918802	Priority date : 25.05.1999	Priority country : KR
99 9918803	25.05.1999	KR
99 9934414	19.08.1999	KR
99 9942394	01.10.1999	KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extend the life characteristic by including a positive electrode active material containing a lithium composite metal compound and an additive selected from the group consisting of semimetal, metal and oxides thereof.

SOLUTION: A positive electrode active material is generally formed of manganese series excellent in environmental affinity and relatively inexpensive such as  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  used for lithium secondary battery, cobalt series having satisfactory electric conductivity, high battery voltage and excellent electrode characteristic such as  $\text{LiCoO}_2$ , or nickel series showing high discharge capacity characteristic and economical such as  $\text{LiNiO}_2$ . Of each system, the usable positive electrode active material is selected from 3V-class or 4V-class lithium secondary battery positive electrode active materials of a prescribed compound group according to a characteristic and use. The positive electrode active material composition further contains a semimetal, a metal or the oxide thereof in order to improve the discharge capacity and the characteristics of high rate charge and discharge condition and long life, particularly, the life characteristic under high temperature condition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.08.2004  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.08.2007  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2007-031856  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 26.11.2007  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-353526  
(P2000-353526A)

(43) 公開日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2000-155373(P2000-155373)	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞 575番地
(22) 出願日	平成12年5月25日 (2000. 5. 25)	(72) 発明者	權 鎬 眞 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 1 8 8 0 2	(72) 発明者	鄭 賢 淑 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(32) 優先日	平成11年5月25日 (1999. 5. 25)	(72) 発明者	金 根 培 大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外1名)
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 1 8 8 0 3		
(32) 優先日	平成11年5月25日 (1999. 5. 25)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		
(31) 優先権主張番号	1 9 9 9 - 3 4 4 1 4		
(32) 優先日	平成11年8月19日 (1999. 8. 19)		
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質組成物及びそれを用いた正極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長寿命、特に高温寿命の特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質組成物を提供すること。

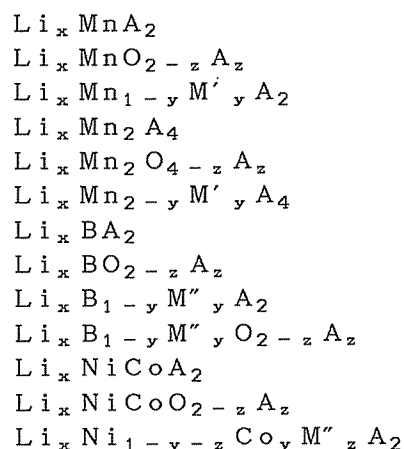
【解決手段】 本発明のリチウム二次電池用正極活物質組成物は、リチウム複合金属化合物を含む正極活物質と、半金属、金属及びこれらの酸化物からなる群より選択される添加物とを含むものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合金属化合物を含む正極活物質と、半金属、金属及びこれらの酸化物からなる群より選択される添加物とを含むリチウム二次電池用正極活物質組成物。

【請求項2】 前記半金属はSi、B、Ti、Ga、Ge及びAlからなる群より選択される一つ以上の半金属であり、前記金属はCa、Mg、Sr及びBaからなる群より選択される一つ以上の金属である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質組成物。

【請求項3】 前記リチウム複合金属化合物は下記の化合物からなる群より選択される請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質組成物。



(前記式において、 $1.0 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ であり、M' はAl、Cr、Co、Mg、La、Ce、Sr及びVからなる群より選択される金属またはランタノイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属であり、M'' はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr及びVからなる群より選択される金属またはランタノイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択され、BはNiまたはCoである。)

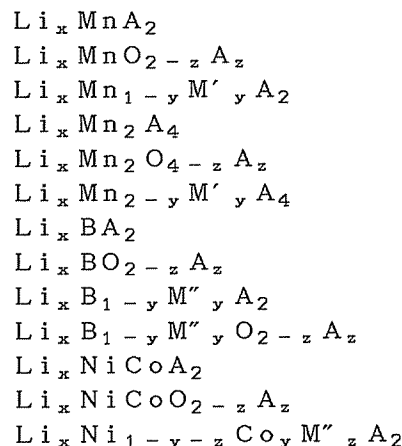
【請求項4】 前記半金属、金属またはそれらの酸化物の量は前記正極活物質の重量の0.01～10重量%である請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質組成物。

【請求項5】 リチウム複合金属化合物を含む正極活物質と、半金属、金属及びこれらの酸化物からなる群より選択される一つ以上の添加剤とを混合する段階と、前記混合物に有機溶媒を添加して正極活物質組成物を製造する段階と、前記正極活物質組成物を電流集電体に塗布する段階と、及び前記正極活物質組成物が塗布された電流集電体を乾燥する段階と、を含むリチウム二次電池用正極の製造方法。

【請求項6】 前記半金属、金属またはそれらの酸化物の添加量は前記正極活物質の重量の0.01～10重量%である請求項5に記載のリチウム二次電池用正極の製

造方法。

【請求項7】 前記リチウム複合金属化合物は下記の化合物からなる群より選択される請求項5に記載のリチウム二次電池用正極の製造方法。



(前記式において、 $1.0 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ であり、M' はAl、Cr、Co、Mg、La、Ce、Sr及びVからなる群より選択される金属またはランタノイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属であり、M'' はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr及びVからなる群より選択される金属またはランタノイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択され、BはNiまたはCoである。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウム二次電池用正極活物質組成物及びそれを用いた正極の製造方法に関し、詳しくは長寿命の特性を有するリチウム二次電池用正極活物質組成物及びそれを用いた正極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池はリチウムイオンのインターカレーション (intercalation) 及びデインターカレーション (deintercalation) が可能な物質を負極及び正極として使用し、前記正極と負極との間にリチウムイオンの移動が可能な有機電解液またはポリマー電解液を充填して製造し、リチウムイオンが前記正極及び負極でインターカレーション/デインターカレーションする時の酸化、還元反応によって電気的エネルギーを生成する。

【0003】このようなリチウム二次電池の負極 (anode) 活物質としてリチウム金属が用いられたこともあったが、リチウム金属を使用する場合には電池の充放電過程中にリチウム金属の表面にデンドライト (dendrite) が形成されて電池の短絡及び電池の爆発の危険性がある。このような問題を解決するために、構造及び電気的性質を保持しながら可逆的にリチウムイオンを受け入れ

たり供給することができ、リチウムイオンの挿入及び脱離の時、半セルポテンシャルがリチウム金属と類似した炭素系物質が負極活物質として広く用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】リチウム二次電池の正極(cathode)活物質としてはリチウムイオンの挿入と脱離が可能な金属のカルコゲナイド(chalcogenide)化合物が一般的に用いられ、代表的には $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ )、 $\text{LiMnO}_2$ などの複合金属酸化物が実用化されている。

【0005】前記正極活物質のうち $\text{LiCoO}_2$ は室温で $10^{-2} \sim 1 \text{ S/cm}$ 程度の良好な電気伝導度と高い電池電圧そして優れた電極特性を有しており、現在Sony社等で商業化され市販されている代表的な正極活物質であるが、価格が高いという短所があり、高率充放電時の安定性が低いという問題がある。 $\text{LiNiO}_2$ は前記正極活物質のうち最も価格が安く、最も高い放電容量の電池特性を示すが、合成が難しい短所がある。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ などのMn系活物質は合成が容易であり、価格が比較的安く環境汚染も少ない長所がある。このようなMn系活物質は容量が小さいという短所があるが、電池システムの安定性、Mnの環境親和性などによって電気自動車、電気自動車(electric vehicle)の電力源として次世代大型電池で最も有望な正極活物質の材料に浮び上がっている。

【0006】しかし、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのマンガン系正極活物質を使用した電池を長時間、特に、高温で連続的に充放電する場合、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の表面で電解液との副反応が発生する。これは電解液中に存在する $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{LiPF}_6$ が反応して強酸であるHFを形成し、このHFがマンガン系正極活物質で表面に存在するMnを攻撃して、Mnが電解液に溶出する現象に起因したものであると知られている。

【0007】このような副反応で $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質を構成するマンガンが電解液中に溶けて活物質が崩壊するのは当然のことであり、これによって電池の寿命が急激に減少する。このような問題点を解決するために、最近ではLiの当量を1より大きく合成したりスピネル型Mn系を使用し、また酸素の一部をFに置換して高温寿命の特性を向上させる等の努力をしている。しかし、まだ長寿命、特に高温寿命の特性向上の効果が満足するような水準に達していない実情である。

【0008】また、このような正極活物質と電解液との反応は $\text{LiNiO}_2$ または $\text{LiCoO}_2$ 系正極活物質にも発生することがある。したがって、最近では正極活物質と電解液の反応を削減するための研究が進行されているが、その効果が満足するほどの水準には達していない。

【0009】本発明は前記の問題点を解決するためのものであって、本発明の目的は長寿命の特性を有するリチ

ウム二次電池用正極活物質組成物を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は高温寿命の特性に優れたリチウム二次電池用正極活物質組成物を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は熱的安定性に優れたリチウム二次電池用正極活物質組成物を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は前記リチウム二次電池用正極活物質組成物を用いたリチウム二次電池用正極の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために、本発明はリチウム複合金属化合物を含む正極活物質及び半金属、金属及びこれらの酸化物からなる群より選択される添加物とを含むリチウム二次電池用正極活物質組成物を提供する。

【0014】前記リチウム複合金属化合物は下記の化合物1乃至13より選択され、前記半金属としてはSi、B、Ti、Ga、GeまたはAlのうちのひとつ以上を用いることができ、前記金属としてはCa、Mg、SrまたはBaのうちひとつ以上を用いることができる。

【0015】

- |   |         |
|---|---------|
| $\text{Li}_x\text{MnA}_2$                                       | (化合物1)  |
| $\text{Li}_x\text{MnO}_2 - z\text{A}_z$                         | (化合物2)  |
| $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{A}_2$               | (化合物3)  |
| $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{A}_4$                              | (化合物4)  |
| $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - z\text{A}_z$                | (化合物5)  |
| $\text{Li}_x\text{Mn}_2 - y\text{M}'_y\text{A}_4$               | (化合物6)  |
| $\text{Li}_x\text{BA}_2$  | (化合物7)  |
| $\text{Li}_x\text{BO}_2 - z\text{A}_z$                          | (化合物8)  |
| $\text{Li}_x\text{B}_{1-y}\text{M}''_y\text{A}_2$               | (化合物9)  |
| $\text{Li}_x\text{B}_{1-y}\text{M}''_y\text{O}_2 - z\text{A}_z$ | (化合物10) |
| $\text{Li}_x\text{NiCoA}_2$                                     | (化合物11) |
| $\text{Li}_x\text{NiCoO}_2 - z\text{A}_z$                       | (化合物12) |
| $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}''_z\text{A}_2$ | (化合物13) |

(前記式において、 $1.0 \leq x \leq 1.1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.5$ であり、M'はAl、Cr、Co、Mg、La、Ce、Sr及びVからなる群より選択される金属またはランタノイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属であり、M''はAl、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr及びVからなる群より選択される金属またはランタノイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属であり、AはO、F、S及びPからなる群より選択され、BはNiまたはCoである。)前記化合物1乃至13からなる群より選択される本発明はまた、リチウム複合金属化合物を含む正極活物質と、半金属、金属及びこれらの酸化物からなる群より選択さ

れる一つ以上の添加剤とを混合する段階、前記混合物に有機溶媒を添加して正極活物質組成物を製造する段階、前記正極活物質組成物を電流集電体に塗布する段階及び前記正極活物質組成物が塗布された電流集電体を乾燥する段階を含むリチウム二次電池用正極の製造方法を提供する。前記半金属はSi、B、Ti、Ga、GeまたはAlであり、前記金属はCa、Mg、SrまたはBaである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明において用いた正極活物質は一般的にリチウム二次電池で用いられるマンガン系、コバルト系またはニッケル系正極活物質である。この中から、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのマンガン系正極活物質は環境親和性が優れて比較的価格が安く、今後リチウム二次電池大型電池分野の正極活物質として使用される可能性が高い。

【0017】また、 $\text{LiCoO}_2$ などのコバルト系正極活物質は良好な電気伝導度と高い電池電圧、そして優れた電極特性を有し、 $\text{LiNiO}_2$ などのニッケル系正極活物質は高い放電容量の特性を示して経済的な正極活物質である。

【0018】本発明で使用可能なマンガン系正極活物質としては、前記化合物1～3からなる群より選択される3V級リチウム二次電池用正極活物質または、前記化合物4～6からなる群より選択される4V級リチウム二次電池用正極活物質を含む。また、本発明で使用可能なコバルト系またはニッケル系正極活物質としては、前記化合物7～10からなる群より選択されるコバルトまたはニッケル系正極活物質、または前記化合物11～13からなる群より選択されるコバルト-ニッケル系正極活物質を含む。

【0019】本発明の正極活物質組成物は放電容量(discharge capacity)の向上と、高率充放電条件(High C-rate)及び長寿命の特性を向上、特に高温条件での寿命特性を向上させるために、半金属(Semi-metal)、金属またはそれらの酸化物をさらに含む。このような半金属またはその酸化物としてはSi、B、Ti、Ga、Ge及びAlからなる群より選択される半金属またはその酸化物をひとつ以上用いることができ、半金属酸化物の代表的な例としては $\text{SiO}_2$ を使用することができる。

【0020】また、前記金属またはその酸化物としてはCa、Mg、Sr及びBaからなる群より選択される金属またはその酸化物をひとつ以上用いることができ、金属酸化物の代表的な例としては $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ または $\text{BaO}$ を用いることができる。前記半金属、金属またはそれらの酸化物の量は正極活物質重量の0.01～10重量%である。半金属、金属またはそれらの酸化物の量が0.01重量%未満である場合には半金属またはその酸化物を添加することによる効果が現れず、10重量%を超過する場合には過量の半金属またはその酸

物が不純物として作用して電池反応に逆効果が現れ得る。

【0021】このような半金属、金属またはそれらの酸化物はHFとの反応性が優れた物質である。一般的にリチウム二次電池の電解液は無水溶媒電解液を用いるが、少量の水が不純物で含まれていることもある。このように不純物として含まれている水は電解質に含まれたりリチウム塩である $\text{LiPF}_6$ 等と反応してHFなどの強酸を生成するようになる。生成されたHFはマンガン系活物質で表面に存在するMnを攻撃してMnが電解質中に溶けて活物質が崩壊し、これによって電池の寿命、特に高温での寿命が急激に低下するという問題点を招く。

【0022】これに対し、本発明のリチウム二次電池は正極にHFとの反応性に優れた半金属、金属またはそれらの酸化物を含むことによって、半金属、金属またはそれらの酸化物が電解質により生成されるHFと素早く反応してMnを攻撃するHFを除去するので、Mnが電解質中に溶出される問題点を防止することができる。これをさらに詳細に説明すれば、半金属酸化物として $\text{SiO}_2$ を用いる場合、この化合物がHFと反応して $\text{H}_2\text{SiF}_6$ というフルオリド化合物(フッ化物)を形成し、金属酸化物として $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ または $\text{BaO}$ を用いる場合にはこれらがHFと反応して、各々 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ または $\text{BaF}_2$ などのフルオリド化合物(フッ化物)を形成する。形成される化合物は固体状態の化合物であり電池の内圧を上昇させない。また、 $\text{CaF}_2$ は電気伝導度が優れており、電極物質としても用いられる物質であるので電池の性能を向上することができる。

【0023】このような活物質と電解液が反応することによる問題点は、マンガン系活物質だけでなく、コバルト系またはニッケル系正極活物質にも発生することがあるということである。本発明はマンガン系活物質だけでなくコバルト系またはニッケル系正極活物質にも適用できるので、正極活物質が電解液に溶出する現象を防止できる。また、コバルト系またはニッケル系正極活物質を用いた電池の熱的安全性を向上することができる。

【0024】本発明の正極活物質組成物は有機溶媒をさらに含むことができ、代表的な有機溶媒としてはN-メチルピロリドンを用いることができる。

【0025】本発明の正極活物質組成物は、この正極活物質組成物が塗布される電流集電体との結合力を向上させるために結合剤(Binder)をさらに含む。結合剤としては、一般に正極活物質組成物に用いられるものであればいずれも使用することができ、その代表的な例としてはフッ化ビニリデン樹脂を使用することができる。

【0026】前記電流集電体としては一般的に用いられるアルミニウムホイル(Foil)を用いることができるが、これに制限されるわけではない。

【0027】また、本発明の正極活物質組成物は導電性

を増加させるための導電剤をさらに含むこともできる。導電剤としては一般に活物質組成物の導電性を増加することができるものであればいずれも使用でき、その代表的な例としてはカーボンブラックがある。

【0028】前記の構成を有する本発明のリチウム二次電池用正極活物質組成物を利用して正極を製造する方法は次の通りである。

【0029】まず、リチウム塩と金属化合物とを所望の当量比に混合する。前記リチウム塩としてはリチウムナイトレート、リチウムアセテート、リチウムヒドロキシドなどが使用できる。前記金属化合物としてはマンガン系正極活物質を製造するためにはマンガン化合物を、コバルト-ニッケル系正極活物質を製造するためにはコバルトまたはニッケル化合物を各々、またはコバルト化合物とニッケル化合物を同時に使用することもできる。

【0030】前記マンガン化合物としてはマンガンアセテート、マンガンジオキシドなどが使用できる。前記コバルト化合物としてはコバルトヒドロキシド、コバルトナイトレートまたはコバルトカーボネートなどが使用でき、ニッケル化合物としてはニッケルヒドロキシド、ニッケルナイトレートまたはニッケルアセテートからなる群のうちから選択されるニッケル塩が使用できる。前記リチウム塩、マンガン化合物、コバルト化合物及びニッケル化合物がこれに制限されるわけではない。また、 $\text{LiF}$ のようなフッ化物、 $\text{NaS}$ のような硫化物または $\text{H}_3\text{PO}_4$ のようなリン酸塩をさらに使用することもできる。

【0031】この時、リチウム塩と金属化合物の反応を促進するために、エタノール、メタノール、水、アセトンなど適切な溶媒を添加して溶媒が殆どなくなる時まで (Solvent-free) モルタルグライNDER混合 (mortar grinder mixing) を実施することもできる。

【0032】このような工程を通して製造されたリチウム塩と金属化合物の混合物を約400～600℃温度で1次熱処理して半結晶性 (Semi crystalline) 状態の正極活物質電極体粉末を製造する。また、前記1次熱処理して製造された正極活物質電極体粉末を乾燥した後、または前記1次熱処理過程後に乾燥空気をブローイング (Blowing) しながら正極活物質の電極体粉末を常温で再混合 (remixing) してリチウム塩を均一に分布させることもできる。

【0033】得られた準結晶性電極体粉末を700～900℃温度で約12時間2次熱処理する。前記2次熱処理工程を乾燥空気または酸素をブローイングする (Blowing) 条件で遂行すれば、さらに均一な結晶性活物質が製造できるので好ましい。

【0034】製造された正極活物質に半金属、金属またはその酸化物を添加する。この時、半金属、金属またはそれらの酸化物の添加量は正極活物質の重量の0.01～10重量%である。正極活物質は上述した方法で製造

された化合物1乃至13の正極活物質を使用することもでき、また、商業的に流通している化合物1乃至13の正極活物質を使用することもできる。

【0035】前記混合物に導電剤、結合剤及びN-メチルピロリドンなどの溶媒を混合して正極活物質スラリー組成物を製造する。この正極活物質スラリー組成物をA1ホイル (Foil) などの電流集電体上に塗布して乾燥するテープキャスト方式で正極を製造する。製造された正極を用いて通常の方法でリチウム二次電池を製造する。

【0036】上述した方法で製造された正極と、負極及び非水溶媒電解液を用いて通例的な方法でリチウム二次電池を製造する。前記負極を製造する方法はリチウム二次電池分野に広く知られており、その代表的な例として負極活物質とフッ化ビニリデン樹脂などの結合剤を含む負極活物質スラリーをCuホイルなどの電流集電体に塗布した後、乾燥して製造する。前記負極活物質としては一般にリチウム二次電池に用いられる炭素材料物質を全て使用することができる。

【0037】前記電解液としては一般にリチウム二次電池で用いられる有機溶媒と、この有機溶媒に溶解されたリチウム塩で構成された電解液が使用できる。前記有機溶媒としてはエチレンカーボネート、メチレンカーボネートなどの環状カーボネートとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートまたはメチルプロピルカーボネートなどの鎖状カーボネートが使用できる。また、前記電解液の有機溶媒に溶解されるリチウム塩としては、正極及び負極の間でリチウムイオンの移動を促進できるものは全て可能であり、その代表的な例としては $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiBF}_6$  または $\text{LiClO}_4$  が使用できる。

【0038】このような電解液をポリマーフィルムに含浸させた後、溶媒を揮発させ、ジェルタイプのポリマー電解液として使用することもできるし、液体電解液として使用することもできる。固体電解液として使用する場合には別途のセパレータは要求されない。セパレータとしては一般にリチウム二次電池で広く用いられるポリマーフィルムであるポリプロピレン、ポリエチレン材質の多孔性ポリマーフィルムが使用できる。

【0039】このように、本発明のリチウム二次電池は放電容量 (discharge capacity) 向上と、高率条件 (High C-rate) 及び長寿命の特性を向上し、特に高温の条件での寿命特性が優れている。

【0040】以下、本発明の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし、下記の実施例は本発明の好ましい一実施例だけであり本発明が下記の実施例に限られるわけではない。

【0041】(実施例1)  $\text{LiOH}$  と  $\text{MnO}_2$  を  $\text{Li}/\text{Mn}$  のモル比が1/2になるように秤量した後、これら

を乳鉢に投入した。前記 $\text{LiOH}$ と $\text{MnO}_2$ の反応を促進するために、十分な量のエタノールを添加し、エタノールが殆どなくなるまで混合した。得られた混合物を $45^\circ\text{C}$ で5時間、乾燥雰囲気下で1次熱処理して準結晶状態の電極体である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粉末を製造した。製造された準安定状態の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末を常温で再混合してリチウム塩を均一に分布させた。得られた生成物を乾燥空気をブローイングする条件下で $75^\circ\text{C}$ の温度で12時間、2次熱処理して結晶性の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。製造された結晶性 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対してSEMで形状を観察し、XRDで結晶の構造を分析した。

【0042】次に、製造された結晶性 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質とSi粉末（粒径325メッシュ以下、アルドリッチ社（Aldrich））を混合した。この時、Si粉末の添加量は $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質重量の5重量%とした。得られた混合物に導電剤（カーボン、商品名：スーパーP）、バインダー（フッ化ビニリデン樹脂、商品名：KF-1300）及び溶媒（N-メチルピロリドン）を混合して正極活物質組成物スラリーを製造した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質とSi粉末の混合物：導電剤：バインダーの混合比率は94：3：3とした。前記スラリーをテープ形態にキャストリングして正極を製造した。この正極とLi金属を対極に使用し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合有機溶媒に1Mの $\text{LiPF}_6$ を溶解したものを電解質として使用してコインセルタイプの半電池を製造した。

【0043】（比較例1） $\text{LiOH}$ と $\text{MnO}_2$ を $\text{Li}/\text{Mn}$ のモル比が1/2となるように秤量した後、これらを乳鉢で均一な混合物となるまで混合した。得られた混合物を $45^\circ\text{C}$ で5時間、乾燥雰囲気下で1次熱処理して準結晶状態の電極体である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の粉末を製造した。製造された準安定状態の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末を常温で再混合してリチウム塩を均一に分布させた。得られた生成物を乾燥空気をブローイングする条件下で $75^\circ\text{C}$ の温度で12時間、2次熱処理して結晶性の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を製造した。製造した結晶性 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対してSEMで形状を観察し、XRDで結晶構造を分析した。

【0044】このように製造された活物質92重量%、導電剤（カーボン、商品名：スーパーP）4重量%、バインダー（フッ化ビニリデン樹脂、商品名：KF-1300）4重量%及び溶媒（N-メチルピロリドン）を混合して正極活物質の組成物スラリーを製造し、このスラリーをテープ形態にキャストリングして正極を製造した。この正極とLi金属とを対極として使用し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合有機溶媒に1Mの $\text{LiPF}_6$ が溶解された電解質を使用してコインセルタイプの半電池を製造した。

【0045】前記実施例1及び比較例1の方法で製造さ

れた電池の高温（ $50^\circ\text{C}$ ）での充放電寿命特性の結果を測定し、その結果を図1に示した。それぞれの電池を $4.3\text{V}\sim 3.0\text{V}$ の間で、 $0.1\text{C}\longleftrightarrow 0.1\text{C}$ （1回）、 $0.2\text{C}\longleftrightarrow 0.2\text{C}$ （3回）、 $0.5\text{C}\longleftrightarrow 0.5\text{C}$ （10回）、 $1\text{C}\longleftrightarrow 1\text{C}$ （66回）に充放電速度を変化させて充放電しながら電池の容量及び寿命を測定した。図1に図示したように、本発明の実施例1の活物質を用いた電池は（図1のa）1C充電、1C放電の高率充放電条件で66サイクル後には容量が約15.4%減少した。すなわち、容量保持率は84.4%であった。

【0046】その反面、比較例1の活物質を用いた電池は（図1のb）1C充電、1C放電の高率充放電条件で66サイクル後には容量が約73.4%減少した。すなわち、容量保持率は約26.6%であった。したがって、本発明の活物質が従来の活物質に比べて高率充放電の条件下で安定で、容量の減少が少ないだけでなく寿命の特性が優れていることが分かる。

【0047】（実施例2）結晶性 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質にSi粉末（粒径325メッシュ以下、アルドリッチ社（Aldrich））を活物質重量の10重量%の量に添加したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0048】（実施例3）結晶性 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 活物質にB粉末（粒径325メッシュ以下、アルドリッチ社（Aldrich））を活物質重量の5重量%の量で添加したことを除いては前記実施例1と同一に実施した。

【0049】（比較例2） $\text{LiOH}$ と $\text{MnO}_2$ との反応を促進するために、十分な量のエタノールをさらに添加して、エタノールが殆どなくなるまで混合する工程をさらに実施したことを除いては前記比較例1と同一に実施した。

【0050】前記実施例2、3及び比較例2の方法で製造された電池の高温での充放電寿命特性の結果を測定した結果も図1の結果と類似するようなものであり、高率充放電の条件下で安定で、容量の減少が少なく寿命の特性が優れていることが分かる。

【0051】（実施例4） $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （Nikkis社製、商品名：LM4）正極活物質粉末とSi粉末とを混合した。この時、Si粉末の添加量は正極活物質の重量の1重量%とした。この混合物とバインダー（フッ化ビニリデン樹脂）及び導電剤（スーパーP）をN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質の粉末とSi粉末との混合物：バインダー：導電剤の混合比率は94：3：3の重量比にした。製造された正極活物質スラリー組成物をA1ホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたA1ホイルを $120^\circ\text{C}$ オーブンで3時間、乾燥した後プレスリングして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極に使用し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート（1：1体積比）の混合有機溶媒に1Mの $\text{LiPF}_6$ を溶解した電解質を使用してコインタイプ

の半電池を製造した。

【0052】(比較例3)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Nikki社製、商品名: LM4) 正極活物質粉末とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)をN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質粉末、バインダー及び導電剤の混合比率は重量比で94:3:3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をA1ホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたA1ホイルを120℃オーブンで3時間乾燥した後プレスングして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極に使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0053】前記実施例4及び比較例3の方法で製造された正極のSEM写真を図2及び図3に各々示した。図2に示したように、実施例4の正極はSi粉末が正極の表面に存在していることが分かる。このように、実施例4の正極にSiが存在することは図4に示したEDX分析(Energy Dispersive X-ray Analysis)グラフを見れば明確に分かる。EDX分析方法は極板を分析して構成金属成分を定性分析することができる方法で、図4をみればSiピークが存在することによって実施例4の正極にはSiが存在することが分かる。これに対して比較例3のEDX分析グラフである図5にはSiピークが存在しないので比較例3の正極にはSiが存在しないことが分かる。

【0054】また、充電された正極活物質の熱的安定性を確認するために、実施例4及び比較例3の方法で製造された電池を4.3Vに充電した後、DSC(Differential Scanning Calorimetry)で測定してその結果を図6に示した。

【0055】実施例4の電池では正極活物質の重量は0.0175gであり、比較例3の電池では正極活物質重量は0.0239gであった。これに対し、実施例4の充電量は114mAh/gであり、比較例3の電池は103mAh/gであった。すなわち、実施例4の電池ではさらに少量の正極活物質を使用した、充電量はより高いことが分かる。

【0056】また、図6に示したように、Siが添加された実施例4の正極は発熱ピークが現れない反面、Siが添加されていない比較例3の正極は発熱ピークが現れた。このような発熱ピークは、充電状態の正極活物質が不安定な $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_4$ の構造を有することによって高い温度で金属と結合している酸素(Mn-O)が分解され、このように分解された酸素と電解液とが反応する時に発生する熱により現れる。このような発熱ピークの面積が小さいほど活物質が電解液との反応性が小さいことを意味するので安定であることが分かる。したがって、実施例4の活物質は発熱ピークが現れないので非常に安定した活物質であることが分かる。

【0057】また、前記実施例4及び比較例3の方法で

製造された電池の高温での充放電寿命特性の結果を測定してその結果を図7に示した。それぞれの電池を4.3V~3.0Vの間で0.1C $\leftrightarrow$ 0.1C(1回)、0.2C $\leftrightarrow$ 0.2C(3回)、0.5C $\leftrightarrow$ 0.5C(10回)、1C $\leftrightarrow$ 1C(86回)充放電速度を変化させて充放電しながら電池の容量及び寿命を測定した。図7に示したように、実施例4の電池は高温(50℃)及び1C充電、1C放電の高率充放電の条件でも容量が殆ど減少しないことが分かる。これに反し、比較例3の電池は高温(50℃)及び1C充電、1C放電の高率充放電の条件で約30サイクル後には容量が急激に減少するが分かる。したがって、本発明の活物質が従来活物質に比べて高率充放電の条件で安定であり、容量減少が少ないだけでなく寿命の特性が優れていることが分かる。

【0058】(実施例5) 正極活物質粉末にSi粉末を正極活物質粉末の重量の5重量%の量で添加したことを除いては前記実施例4と同一に実施した。

【0059】(実施例6) 正極活物質粉末にSi粉末を正極活物質粉末の重量の10重量%の量で添加したことを除いては前記実施例4と同一に実施した。

【0060】前記実施例5乃至6及び比較例3の方法で製造された正極のXRDパターンを図8に示した。図8に示したように、実施例5乃至6の方法で製造された正極のXRDパターン(各々図8のb、c)はSiピークが現れるが、比較例3の方法で製造された正極のXRDパターン(図8のa)はSiピークが現れないことが分かる。したがって、実施例5乃至6の方法で製造された正極の表面にはSiが含まれていることが分かる。

【0061】(実施例7) エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びプロピレンカーボネート(45:40:15体積比)の混合有機溶媒に1.3MのLiPF<sub>6</sub>が溶解された電解質を用いたことを除いては前記実施例4と同一に実施した。

【0062】(比較例4) エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びプロピレンカーボネート(45:40:15体積比)の混合有機溶媒に1.3MのLiPF<sub>6</sub>が溶解された電解質を用いたことを除いては前記比較例3と同一に実施した。

【0063】前記実施例7及び比較例4の方法で製造された電池の常温での充放電寿命特性の結果を測定してその結果を図9に示した。それぞれの電池を4.3V~3.0Vの間で0.1C $\leftrightarrow$ 0.1C(1回)、0.2C $\leftrightarrow$ 0.2C(3回)、0.5C $\leftrightarrow$ 0.5C(10回)、1C $\leftrightarrow$ 1C(86回)で充放電速度を変化させて充放電しながら電池の容量及び寿命を測定した。図9に示したように、実施例7の電池は常温(20℃)及び1C充電、1C放電の高率充放電の条件でも容量が殆ど減少しないことが分かる。これに反し、比較例4の電池は容量が顕著に減少することが分かる。したがって、本発明の活物質が従来の活物質に比べて高率充放電の条件で安定



であり、容量の減少が少ないだけでなく寿命の特性が優れていることが分かる。

【0064】(実施例8)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  (Honjo社) 正極活物質粉末とSi粉末とを混合した。この時、Si粉末の添加量は正極活物質粉末の重量の1重量%とした。この混合物とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)とをN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質粉末とSi粉末との混合物：バインダー：導電剤の混合比率は重量比で94：3：3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をAlホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたAlホイルを120℃オーブンで3時間、乾燥した後、プレスングして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極として使用し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート(1：1体積比)の混合有機溶媒に1Mの $\text{LiPF}_6$ が溶解された電解質を使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0065】(実施例9) Si粉末の添加量を正極活物質粉末の重量の5重量%に変更したことを除いては前記実施例8と同一に実施した。

【0066】(比較例5)  $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  (Honjo社) 正極活物質粉末とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)とをN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質粉末、バインダー及び導電剤の混合比率は重量比で94：3：3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をAlホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたAlホイルを120℃オーブンで3時間、乾燥した後、プレスングして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極として使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0067】(実施例10)  $\text{LiCoO}_2$  (Nippon Chemical社、商品名：C-10) 正極活物質粉末とSi粉末とを混合した。この時、Si粉末の添加量は正極活物質粉末の重量の1重量%とした。この混合物とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)とをN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質粉末とSi粉末との混合物：バインダー：導電剤の混合比率は重量比で94：3：3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をAlホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたAlホイルを120℃オーブンで3時間、乾燥した後、プレスングして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極として使用し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート

(1：1体積比)の混合有機溶媒に1Mの $\text{LiPF}_6$ が溶解された電解質を使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0068】(実施例11) Si粉末の添加量を正極活物質の重量の5重量%に変更したことを除いては前記実施例10と同一に実施した。

【0069】(比較例6)  $\text{LiCoO}_2$  (Nippon Chemical社、商品名：C-10) 正極活物質粉末とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)とをN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質粉末、バインダー及び導電剤の混合比率は重量比で94：3：3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をAlホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたAlホイルを120℃オーブンで3時間、乾燥した後、プレスングして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極として使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0070】前記実施例8及び比較例5の方法で製造された電池の充放電寿命特性の結果を測定してその結果を図10に示した。それぞれの電池を4.3V～3.0Vの間で0.1C↔0.1C(1回)、0.2C↔0.2C(3回)、0.5C↔0.5C(10回)、1C↔1C(51回)で充放電速度を変化させて充放電しながら電池の容量及び寿命を測定した。図10に示したように、実施例8の電池は1C充電、1C放電の高率充放電条件で51サイクル後にも、約140mAh/gであった容量は約115mAh/gと殆ど減少しなかった。その反面、比較例5の電池は1C充電、1C放電の高率充放電の条件で51サイクル後には、約140mAh/gであった容量が約50mAh/gと顕著に減少した。したがって、本発明の活物質が従来の活物質に比べて高率充放電の条件で安定であり、容量の減少が少ないだけでなく寿命特性が優れていることが分かる。

【0071】また、実施例8及び比較例5の方法で製造された電池を4.3Vに充電した後、DSC(Differential Scanning Calorimetry)を測定してその結果を図11に示した。図11に示したように、Siが添加された実施例8の電池の発熱ピークの面積がSiが添加されていない比較例5の電池に比べて小さいことが分かる。このような発熱ピークは活物質と電解液とが反応する時に発生する熱により現れ、発熱ピークの面積が小さいほど活物質が電解液との反応性が小さいことを意味するので、安定であることが分かる。

【0072】また、実施例8の電池の酸素分解温度(218℃)が比較例5の電池(202℃)より高い。一般的に充電状態の正極活物質は $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 構造を有し、このような構造を有する物質は構造的に不安定であるので温度を上げれば金属と結合している酸素(Co-O)が分解される。このように分解された酸素は電池内部で電解液と反応して爆発するおそれがあるので、酸素分解の温度が高ければ高いほど電解液との反応性が少ないため電池の爆発危険が少ないことが分かる。したが

って、実施例8の電池に用いられた正極活物質は熱的安定性が優れていることが分かる。

【0073】また、実施例9～11の方法で製造された電池の高温での充放電寿命の特性とDSCを測定したところ、図10及び図11と類似するような結果が得られたので、高率充放電の条件で安定であり、熱的安定性も優れていることが分かる。

【0074】(実施例12) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を使用したことを除いては前記実施例8と同一に実施した。

【0075】(比較例7) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 粉末を使用したことを除いては前記比較例1と同一に実施した。

【0076】前記実施例12と比較例7の方法で製造された電池の常温(20℃)での充放電寿命特性の結果を測定してその結果を図12に示した。それぞれの電池を4.3～3.0Vの間で0.2C→0.2C(3回)、0.5C→0.5C(10回)、1C→1C(66回)に充放電速度を変化させて充放電しながら電池の容量及び寿命を測定した。図12に示したように、実施例12の電池は常温(20℃)及び1C充電、1C放電の高率充放電の条件でも容量が殆ど減少しないことが分かる。これに反し、比較例7の電池は容量が顕著に減少することが分かる。

【0077】(実施例13)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Nikk社、商品名: LM4) 正極活物質粉末と $\text{SiO}_2$ 粉末とを混合した。この時、 $\text{SiO}_2$ 粉末の添加量は正極活物質粉末の重量の1重量%とした。この混合物とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)をN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質と $\text{SiO}_2$ 粉末の混合物、バインダー及び導電剤の混合比率は重量比で94:3:3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をAlホイル上に塗布した。正極活物質スラリー組成物が塗布されたAlホイルを120℃オープンで3時間、乾燥した後、プレスして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極として使用し、エチレンカーボネートとジメチルカーボネート(1:1体積比)の混合有機溶媒に1Mの $\text{LiPF}_6$ が溶解された電解質を使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0078】(実施例14)  $\text{SiO}_2$ 粉末の添加量を正極活物質の重量の5重量%に変更したことを除いては前記実施例13と同一に実施した。

【0079】(比較例8)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Nikk社、商品名: LM4) 正極活物質粉末とバインダー(フッ化ビニリデン樹脂)及び導電剤(スーパーP)をN-メチルピロリドン溶媒に添加して正極活物質スラリー組成物を製造した。正極活物質粉末、バインダー及び導電剤の混合比率は重量比で94:3:3とした。製造された正極活物質スラリー組成物をAlホイル上に塗布し

た。正極活物質スラリー組成物が塗布されたAlホイルを120℃オープンで3時間、乾燥した後、プレスして正極を製造した。製造された正極とLi金属を対極として使用してコインタイプの半電池を製造した。

【0080】前記実施例13及び比較例8の方法で製造された電池の高温(50℃)での充放電寿命特性を測定してその結果を図13に示した。それぞれの電池を4.3V～3.0Vの間で0.1C→0.1C(1回)、0.2C→0.2C(3回)、0.5C→0.5C(10回)、1C→1C(86回)で充放電速度を変化させて充放電しながら電池の容量及び寿命を測定した。図13に図示したように、本発明の実施例13の活物質を用いた電池は50℃、1C充電、1C放電の高温及び高率充放電の条件で86サイクル後にも容量が殆ど減少しなかった。その反面、比較例8の活物質を用いた電池は50℃、1C充電、1C放電の高温及び高率充放電の条件で86サイクル後には容量が顕著に減少することが分かる。

【0081】したがって、本発明の活物質が従来の活物質に比べて高温及び高率充放電の条件で安定であり、容量の減少が少なくだけでなく寿命の特性が優れていることが分かる。前記実施例14の方法で製造された電池の高温での充放電寿命特性の結果を測定した結果も図13と類似しており、高温及び高率充放電の条件で安定であり、容量の減少が少なく寿命特性が優れていることが分かる。

【0082】(実施例15) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  (Honjo社)粉末を使用したことを除いては前記実施例13と同一に実施した。

【0083】(実施例16) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  (Honjo社)粉末を使用したことを除いては前記実施例14と同一に実施した。

【0084】(比較例9) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  (Honjo社)を使用したことを除いては前記比較例8と同一に実施した。

【0085】前記実施例15～16及び比較例9の方法で製造された電池の高温での充放電寿命特性を測定した結果、図13と類似した結果が得られた。したがって、実施例15の活物質が高温寿命の特性が優れていることが分かる。

【0086】(実施例17) 正極活物質として $\text{LiCoO}_2$  (Nippon Chemical社、商品名: C-10)を使用したことを除いては前記実施例13と同一に実施した。

【0087】(実施例18) 正極活物質として $\text{LiCoO}_2$  (Nippon Chemical社、商品名: C-10)を使用したことを除いては前記実施例14と同

一に実施した。

【0088】(比較例10) 正極活物質として $\text{LiCoO}_2$  (Nippon Chemical社、商品名:C-10)を使用したことを除いては前記比較例8と同一に実施した。

【0089】前記実施例17~18及び比較例10の方法で製造された電池の高温での充放電寿命特性の結果を測定した結果も図13と類似した結果であったので、高温及び高率充放電の条件で安定であり、容量の減少が少なく寿命の特性が優れていることが分かる。

【0090】(実施例19) 前記実施例13で製造された正極活物質を利用し、負極活物質としてメソフェースカーボンファイバー(mesophase carbon fiber: MCF)を利用して通常の方法でリチウム二次全電池(Full Cell)を製造した。

【0091】(比較例11) 前記比較例8で使した正極活物質を用いたことを除いては前記実施例19と同一に実施した。

【0092】前記実施例19及び比較例11の方法で製造されたリチウム二次全電池の高温(60℃)での寿命特性を測定し、その結果を図14に示した。寿命の特性は同一の電池を2個ずつ作って測定したものであって、図14に示したように、 $\text{SiO}_2$ が添加された実施例19のリチウム二次全電池が $\text{SiO}_2$ が添加されていないリチウム二次全電池に比べて高温寿命特性の効果が非常に優れていることが分かる。

【0093】(実施例20)  $\text{LiCoO}_2$  粉末(Nippon Chemical社、商品名:C-10) 正極活物質粉末と $\text{CaO}$  (〜325メッシュ以下)を混合した。この時、 $\text{CaO}$ の添加量は $\text{LiCoO}_2$  正極活物質粉末の重量の0.1重量%とした。この混合物、バインダーとしてフッ化ビニリデン樹脂と導電剤(スーパーP)とをN-メチルピロリドン溶媒に入れて正極活物質組成物スラリーを製造した。 $\text{LiCoO}_2$ と $\text{CaO}$ の混合物とフッ化ビニリデン樹脂及び導電剤の混合比率は、重量比で94:3:3とした。製造されたスラリーをAlホイル上に塗布し、乾燥後圧延して正極を製造した。前記極板を120℃オープンで3時間乾燥した後圧延して電池製造用極板を製作した。この極板とLi金属を対極として非水電解液である1Mの $\text{LiPF}_6$ とエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(1/1)を含むコインタイプの半電池を構成した。

【0094】(実施例21)  $\text{CaO}$ 粉末を0.5重量%の量に添加したことを除いて前記実施例20と同一方法で半電池を製造した。

【0095】(実施例22) 正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (Nikki社、LM4)を使用し、 $\text{CaO}$ 粉末を1.0重量%の量に添加したことを除いて前記実施例20と同一方法で半電池を製造した。

【0096】(実施例23) 正極活物質として $\text{LiMn}$

$_2\text{O}_4$  粉末(Nikki社、LM4)を使用して $\text{CaO}$ 粉末を0.5重量%の量に添加したことを除いて前記実施例20と同一方法で半電池を製造した。

【0097】(実施例24) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  粉末(Honjo社製品)を使用したことを除いて前記実施例20と同一方法で半電池を製造した。

【0098】(実施例25) 正極活物質として $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$  粉末(Honjo社製品)を使用し、 $\text{CaO}$ 粉末を0.5重量%の量に添加したことを除いて前記実施例20と同一方法で半電池を製造した。

【0099】(比較例12) 金属酸化物である $\text{CaO}$ を添加しないことを除いて前記実施例20と同一方法で半電池を製造した。

【0100】(比較例13) 金属酸化物である $\text{CaO}$ を添加しないことを除いて前記実施例22と同一方法で半電池を製造した。

【0101】(比較例14) 金属酸化物である $\text{CaO}$ を添加しないことを除いて前記実施例24と同一方法で半電池を製造した。

【0102】実施例23と比較例13の電池製造用極板を4.3Vで充電した後、同一量のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート電解液に含浸させDSCを用いて熱的安定性を評価した。この結果を図15に示した。実施例23の極板の場合、2段階の反応が進行したことが確認できる。つまり、まず極板に存在する $\text{CaO}$ と電解液の反応によって吸熱ピークが現れ、次いで $\text{CaO}$ と反応に参加できずに残留している電解液と充電された正極活物質である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ との反応による発熱ピークを示した。これに比べて比較例13の極板の場合には充電された正極から発生する $\text{O}_2$ と電解液との反応によって250℃付近で発熱ピークだけが観察された。

【0103】前記実施例23のコインタイプの半電池に対して、4.3~3.0Vの範囲で0.1C、0.2C、0.5C及び1Cに電流量を変化させながら常温(20℃)及び高温(50℃)で、100回充放電を実施し、放電容量を測定した結果を図16に示した。図16に示したように、実施例23の正極活物質を用いた電池は常温(20℃)及び高温(50℃)で容量の減少が少ないのでサイクル寿命の特性に優れたことがわかる。前記実施例22、23及び比較例13のコインタイプの半電池に対し4.3~3.0Vの範囲で0.1C、0.2C、0.5C及び1Cに電流量を変化させながら50℃で100回充放電を実施し、放電容量を測定した結果を図17に示した。

【0104】図17に示したように、実施例22及び23の半電池が比較例13の電池に比べて高温でのサイクル寿命の特性が優れていることが分かる。

【0105】

【発明の効果】上述したように、本発明のリチウム二次電池用正極活物質組成物を用いたリチウム二次電池は、優れた電池の化学的特性及び熱的安全性の特性を示す。特に、マンガン系正極活物質を用いたリチウム二次電池は向上した高温寿命の特性を示し、ニッケル系及びコバルト系正極活物質を用いたリチウム二次電池は優れた安全性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1及び比較例1によって製造されたリチウム二次電池の高温充放電寿命の特性を示したグラフである。

【図2】本発明の実施例4によって製造されたリチウム二次電池用正極のSEM写真である。

【図3】比較例3によって製造されたリチウム二次電池用正極のSEM写真である。

【図4】本発明の実施例4によって製造された正極のEDXの結果を示したグラフである。

【図5】比較例3によって製造された正極のEDXの結果を示したグラフである。

【図6】本発明の実施例4及び比較例3によって製造されたリチウム二次電池用正極のDSCの結果を示したグラフである。

【図7】本発明の実施例4及び比較例3によって製造されたリチウム二次電池の高温寿命特性を示したグラフである。

【図8】本発明の実施例5および6によって製造されたリチウム二次電池用正極と比較例3の正極とのXRDパ

ターンを示したグラフである。

【図9】本発明の実施例7及び比較例4によって製造されたリチウム二次電池の常温寿命特性を示したグラフである。

【図10】本発明の実施例8及び比較例5の方法によって製造されたリチウム二次電池の充放電寿命の特性を示したグラフである。

【図11】本発明の実施例8及び比較例5によって製造されたリチウム二次電池用正極のDSCの結果を示したグラフである。

【図12】本発明の実施例12及び比較例7によって製造されたリチウム二次電池の常温充放電寿命の特性を示したグラフである。

【図13】本発明の実施例13及び比較例8によって製造されたリチウム二次電池の高温充放電寿命の特性を示したグラフである。

【図14】本発明の実施例19及び比較例11によって製造されたリチウム二次全電池の高温充放電寿命の特性を示したグラフである。

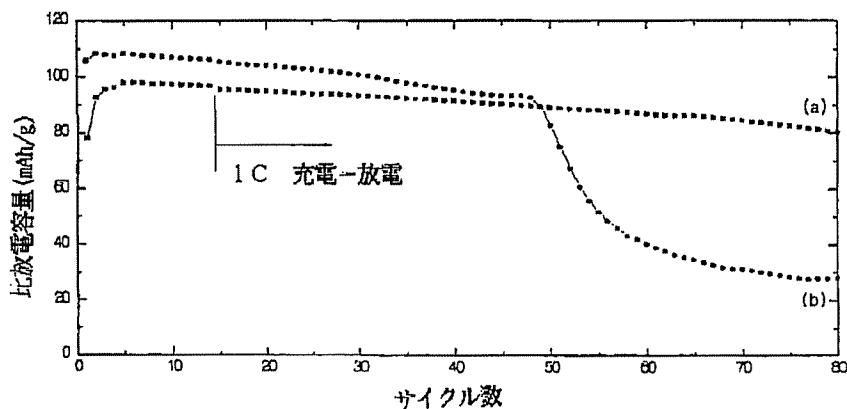
【図15】本発明の実施例23及び比較例13の電池製造用極板に対するDSCの測定の結果を示したグラフである。

【図16】本発明の実施例23によって製造されたコインタイプ半電池に対する常温(20℃)および高温(50℃)での寿命の特性を示したグラフである。

【図17】実施例22及び22と比較例13によって製造されたコインタイプ半電池に対する50℃での高温寿命特性を示したグラフである。

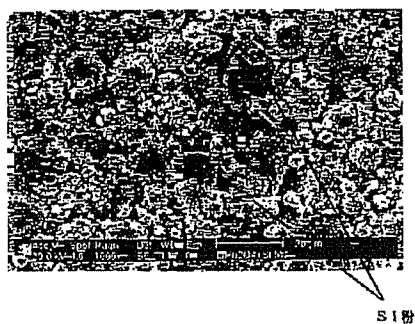
【図1】

FIG.1



【図2】

FIG.2



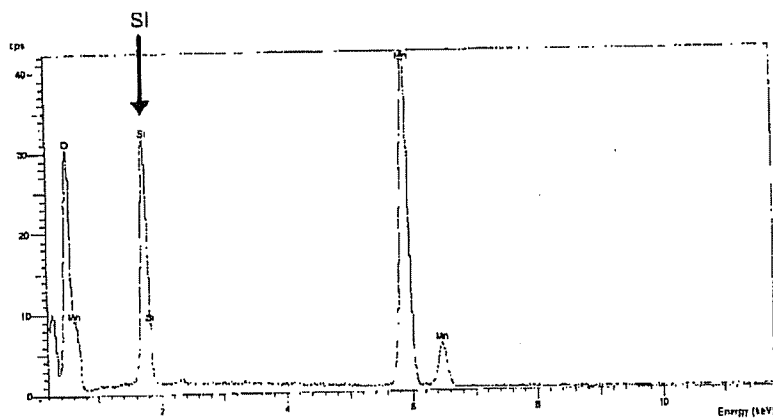
【図3】

FIG.3



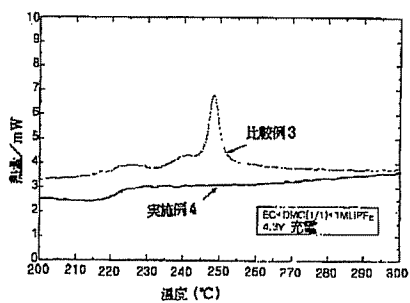
【図4】

FIG.4



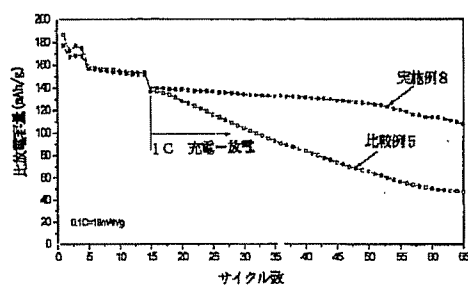
【図6】

FIG.6



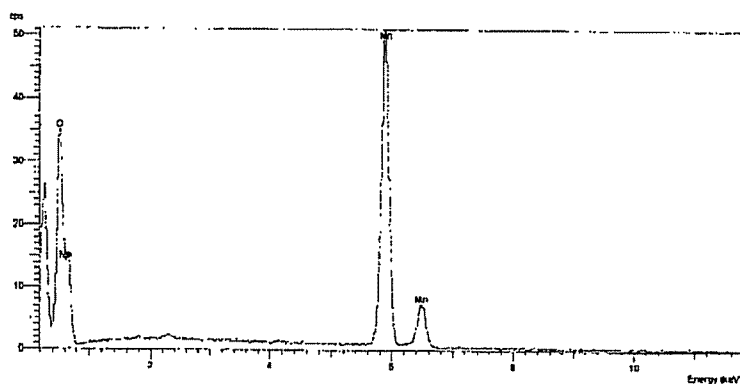
【図10】

FIG.10



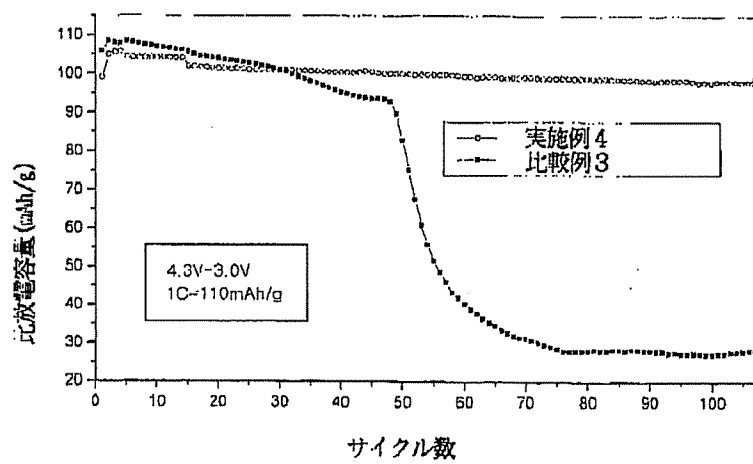
【図5】

FIG.5

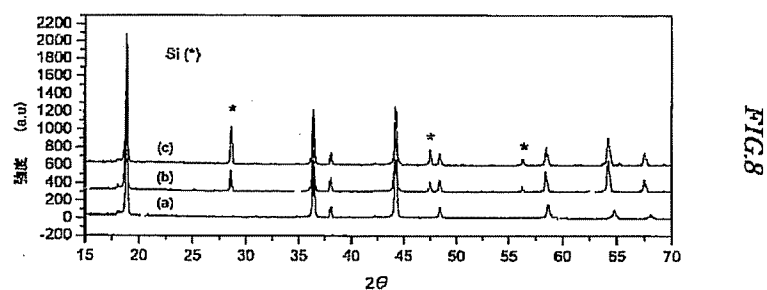


【図7】

FIG.7

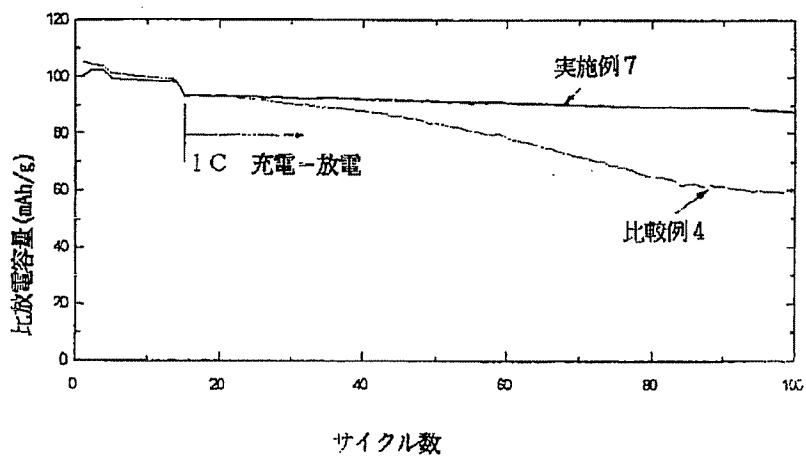


【図8】



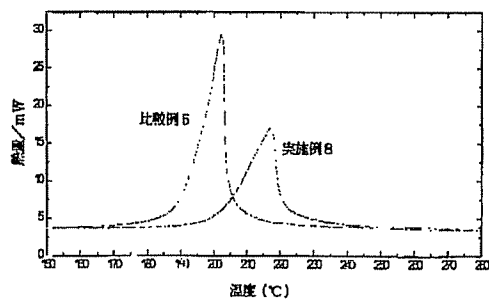
【図9】

FIG.9



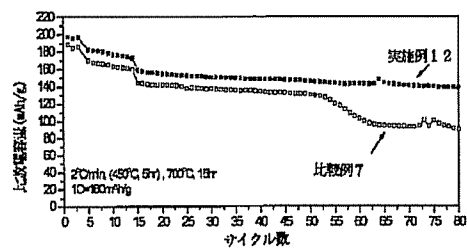
【図11】

FIG.11



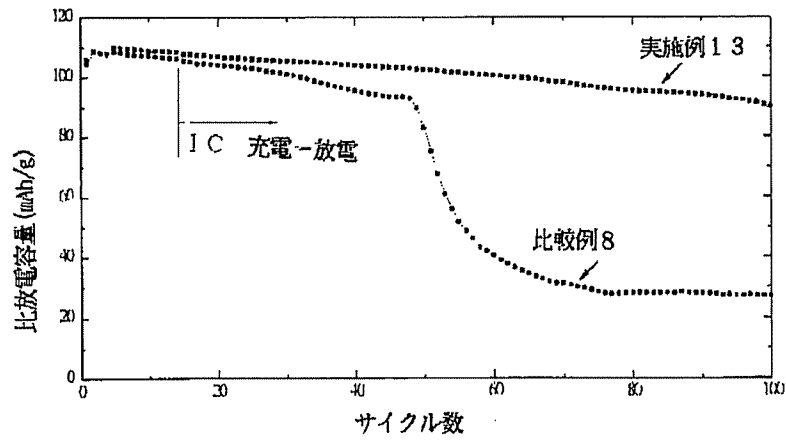
【図12】

FIG.12



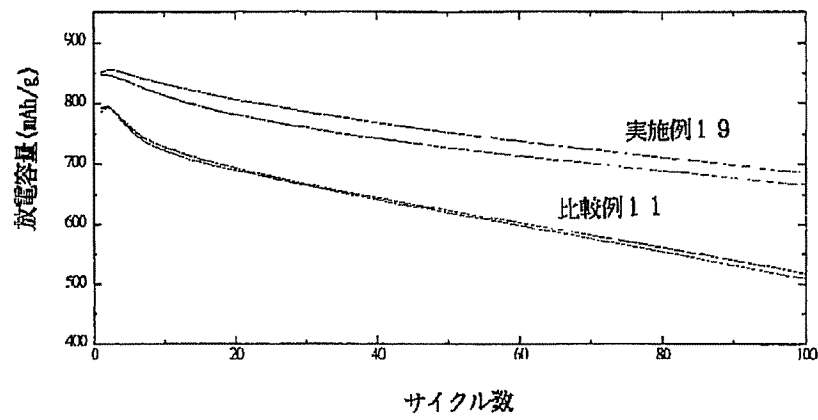
【図13】

FIG.13



【図14】

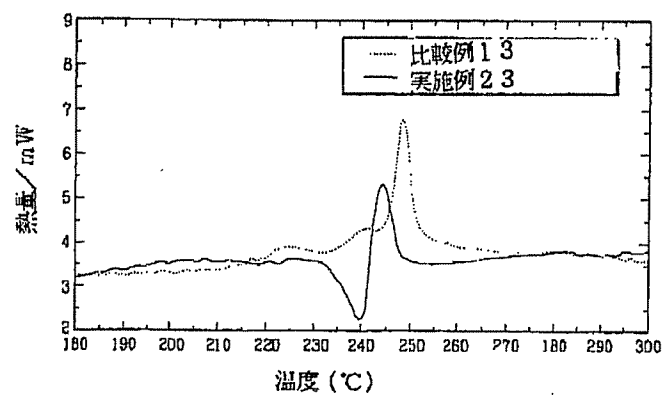
FIG.14





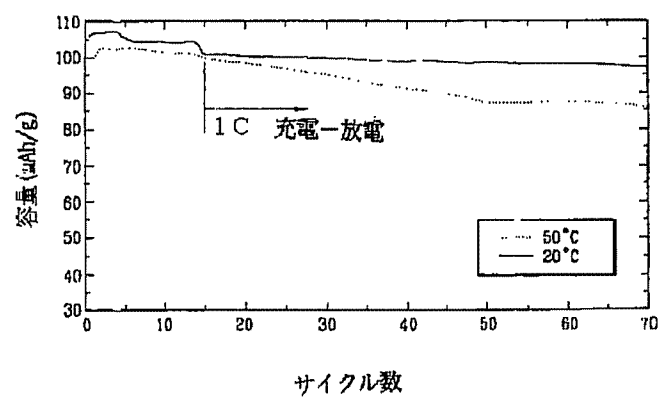
【図15】

FIG.15



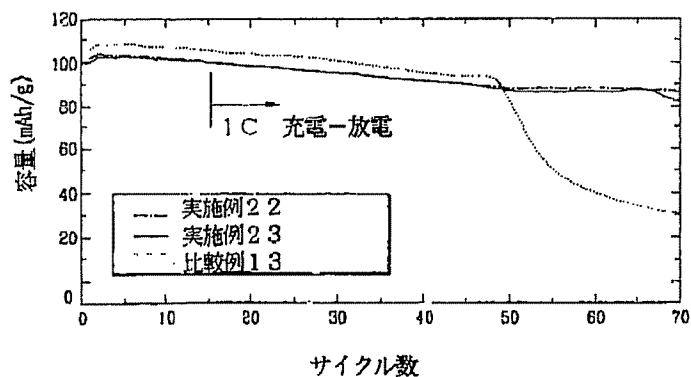
【図16】

FIG.16



【図17】

FIG.17



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 1999-42394  
(32)優先日 平成11年10月1日(1999. 10. 1)  
(33)優先権主張国 韓国 (KR)

(72)発明者 朴 東 坤  
大韓民国ソウル市龍山区チェオン坡洞2街  
淑明女子大学校  
(72)発明者 金 基 昊  
大韓民国忠清南道天安市聖城洞山24番地